

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04266958 A**

(43) Date of publication of application: **22.09.92**

(51) Int. Cl

C08L 27/06
/(C08L 27/06 , C08L 33:10)

(21) Application number: **03028274**

(22) Date of filing: **22.02.91**

(71) Applicant: **KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **NISHIMURA RIICHI**
MATSUBA KUNIYOSHI
HASEGAWA TOSHIHIKO

(54) **VINYL CHLORIDE-BASED RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the title composition improved in gelling characteristics and secondary processability along with suppressing air mark and/or flow mark development in its calendering process without impairing excellent physical and chemical properties inherent in vinyl chloride-based resins.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a vinyl chloride-based resin with (B) 0.2-5 pts.wt. of a processing auxiliary 0.6-3.0 in specific viscosity (0.4g/benzene 100cc, 30°C) comprising (1) 80-40wt.% of methyl methacrylate, (2) 20-60wt.% of a methacrylic 2-8C alkyl ester and (3) 5-0wt.% of another monomer.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-266958

(43) 公開日 平成4年(1992)9月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	L E V	9166-4 J		
// (C 0 8 L 27/06 33: 10)		7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-28274

(22) 出願日 平成3年(1991)2月22日

(71) 出願人 000000941

鯨淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 西村 理一

兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63 光雲寮

(72) 発明者 松葉 邦美

兵庫県加古川市平岡町山之上684-33 14

A-202

(72) 発明者 長谷川 俊彦

兵庫県加古郡播磨町北本荘6-3-23

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 塩化ビニル系樹脂が本来有する優れた物理的性質、化学的性質を損なうことなく、成形加工時のゲル化性、二次加工性を向上させ、カレンダー加工時のエアマークおよびフローマークの発生を同時に抑制する。

【構成】 塩化ビニル系樹脂 100部 (重量部、以下同様) に対し、メタクリル酸メチル80~40% (重量%, 以下同様)、アルキル基の炭素数が2~8のメタクリル酸エステル20~60%および他種の単量体5~0%からなり、比粘度 (0.4g/ベンゼン100cc、30℃) が0.6~3.0の加工助剤 0.2~5部を配合した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル系樹脂 100重量部および塩化ビニル系樹脂用加工助剤 0.2〜5重量部からなる組成物であって、前記塩化ビニル系樹脂用加工助剤がメタクリル酸メチル80〜40重量%とアルキル基の炭素数が2〜8のメタクリル酸エステル20〜60重量%とこれらと共重合可能な他種の単量体5〜0重量%とからなり、かつ比粘度 η_{sp} (100cm³のベンゼンに0.4gの重合体を溶解し30℃で測定)が0.6〜3.0の塩化ビニル系樹脂用加工助剤であるカレンダー成形加工における加工性、物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】 前記塩化ビニル系樹脂用加工助剤の比粘度 η_{sp} (100cm³のベンゼンに0.4gの重合体を溶解し30℃で測定)が0.8〜2.0である請求項1記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はメタクリル酸メチル(a成分)とアルキル基の炭素数が2〜8のメタクリル酸エステル(b成分)を主成分とし、(a)成分の含有率80〜40% (重量%、以下同様)、(b)成分の含有率20〜60%の共重合体からなる塩化ビニル系樹脂用加工助剤を配合した塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、塩化ビニル系樹脂が本来有する優れた物理的性質、化学的性質を損なうことなく成形加工時に優れたゲル化促進効果を付与し、かつ従来の加工助剤では解決しえなかったカレンダー加工時に問題となるエアマーク、フローマークの発生を同時に解決する塩化ビニル系樹脂用加工助剤を塩化ビニル系樹脂に添加混合してえられる塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 塩化ビニル樹脂は物理的性質、化学的性質に優れているため種々の分野で広く使用されているが、加工温度が熱分解温度に近いため成形加工可能な温度領域が狭く、しかも溶融状態になるまでの時間が長いなどの種々の加工上の問題を有している。これらの欠点を克服しようとする多くの技術が知られている。その大要は可塑剤の添加、塩化ビニルに他の単量体を共重合する、塩化ビニル樹脂に他の樹脂様物を混合するなどである。

【0003】 しかしこれらはいずれも塩化ビニル樹脂固有の優れた物理的性質、化学的性質を保持したままで加工性を充分向上させることができないという欠点を有している。たとえば、可塑剤の添加または塩化ビニルに他の単量体を共重合したばあいには、成型品の物理的性質が大きく変化してしまう。また塩化ビニル樹脂に他の樹脂様物を混合するものの多くは、成形加工時の溶融粘度を低下させ、よって加工温度を低下させようとするものであるが、これらのものは見かけ上は塩化ビニル樹脂の流動性を向上させるが混練エネルギーが流動によって消

費されてしまうため、塩化ビニル樹脂のゲル化が不十分に終わってしまう。したがって見かけ上は透明な状態の製品となってもその物理的性質は充分にゲル化された塩化ビニル樹脂に比べて劣ることになる。

【0004】 一方、塩化ビニル樹脂の成形加工時におけるゲル化を促進したり、また二次加工性を向上したり、さらには長時間の成形加工においても成形体表面に光沢を保持したり、えられた成形体の表面を平滑にすることなどの加工性の向上を目的としてメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体を加工助剤として配合する方法が提案されている。これらはいずれもメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルとからなる共重合体または共重合体混合物であるが、これはポリメタクリル酸メチルではその軟化温度が高いため、通常の塩化ビニル系樹脂の加工条件においては分散が充分になされず、未ゲル化物(フィッシュアイ)を非常に多く残してしまうためである。

【0005】 たとえば特公昭 40-5311号公報に開示されているものはメタクリル酸メチルと重合体全量中25モルパーセント以下のアクリル酸エステルとの共重合体であり、また特公昭 53-2898号公報に開示されているものはメタクリル酸メチルの優位置とアクリル酸エステルおよび(または)メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの劣位置とからなる共重合体(I)と、メタクリル酸メチルの劣位置とアクリル酸エステルおよび(または)メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの優位置とからなる共重合体(II)とからなる二段重合物、および共重合体(I)と共重合体(II)のラテックス状態におけるブレンドによりえられる共重合体混合物である。

【0006】 前記公報のいずれのケースにおいても前記未ゲル化物の減少を目的として共重合がなされている。かかる特定の共重合体からなる加工助剤を配合した塩化ビニル系樹脂組成物は、成形加工時におけるゲル化速度が速く、また高温での破断伸びが増大する結果、塩化ビニル系樹脂の二次加工性を大幅に改善することができるため、深絞り成形が可能になるばかりでなく、真空成形や異形押し出しなどの適用も可能となる。またカレンダー加工においてはシートのエアマークを減少させるという特性も有している。しかしながら、一方ではかかる加工助剤を塩化ビニル系樹脂に配合した塩化ビニル系樹脂組成物は、カレンダー加工時にシート表面にフローマークが発生し成形品の商品価値を落とすような欠点も有している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 近年、カレンダー加工機の大規模化と高速生産化に伴い、カレンダーシート表面に発生するフローマークの問題が重要視されるようになり、フローマークを減少させて商品価値の高いシートをうる技術の開発に対する要求が高まってきている。従来

3

の加工助剤の唯一の欠点がこのフローマークの発生であり、この欠点を解消し、同時に従来のメタクリル酸メチルを主成分とする加工助剤の特長、すなわち塩化ビニル系樹脂のゲル化を促進し、成形品の二次加工性を向上させ、カレンダーシートのエアマークを減少させるなどの効果を付与するような加工助剤の開発は、産業上、非常に意義深いものである。

【0008】このようなフローマークの問題を解決する目的でメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルを主成分とし、かつ重合度を低くすることにより、塩化ビニル系樹脂に配合したばあい、成形加工時の熔融粘度を従来の加工助剤を使用したばあいより低く保つような加工助剤が提案されており（特開平1-247409号公報参照）、かかる加工助剤が塩化ビニル系樹脂組成物の熔融粘度を低く保つことによりフローマークの問題を改善することが示されている。かかる加工助剤の使用によりフローマークは大幅に改善されており、成形加工時の熔融粘度を低く保つことは確かにフローマークの改良に効果がある。

【0009】しかしながら、このような手法はカレンダー加工においてフローマークは改良するものの、同時にエアマークの減少や二次加工性の向上といった従来の加工助剤によって付与されていた好ましい効果を犠牲にしてしまう。結局、成形加工時の熔融粘度を低く保つ手法はフローマークを改善する本質的な解決策とはいえない。つまり、現在の技術では塩化ビニル系樹脂のカレンダー加工においてフローマーク、エアマーク、二次加工性などを同時に充分満足できるレベルまで改良する加工助剤はえられていない。

【0010】本発明はエアマーク、二次加工性などを犠牲にすることなくフローマークを改良する加工助剤に関するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、塩化ビニル系樹脂のカレンダー加工において発生するフローマークの問題をエアマーク、二次加工性などを犠牲にすることなく解決すべく検討を行なった結果、特定範囲量のメタクリル酸メチルと、アルキル基の炭素数が2～8のメタクリル酸エステルとからなり、特定範囲の比粘度を有する加工助剤のみがこの問題を解決するうえで特異的に効果を発揮すること、すなわちかかる加工助剤を塩化ビニル系樹脂に特定量配合することにより従来の加工助剤が塩化ビニル系樹脂に付与するゲル化促進、二次加工性向上、エアマーク減少などの加工性改良効果がえられとともに、カレンダー加工におけるフローマークの問題が大幅に改善されることを見出し、本発明に到達した。

【0012】すなわち本発明は、塩化ビニル系樹脂 100部（重量部、以下同様）および塩化ビニル系樹脂用加工助剤 0.2～5部からなる組成物であって、前記塩化ビニル系樹脂用加工助剤が、メタクリル酸メチル(a) 80～40

4

%とアルキル基の炭素数が2～8のメタクリル酸エステル20～60%と、さらにこれらと共重合可能な他種の単量体5～0%とからなり、かつ比粘度 η_{sp} (100cm³のベンゼンに0.4gの重合体を溶解し30℃で測定)が0.6～3.0の塩化ビニル系樹脂加工助剤であるカレンダー成形加工における加工性、物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0013】

【作用および実施例】本発明の特徴は、前記のごとく塩化ビニル系樹脂が本来有する優れた物理的、化学的特性を損なうことなく、ゲル化を促進し、二次加工性を向上させ、さらにカレンダー加工におけるエアマークを減少させるなどといった従来の加工助剤の特性を保持しながらかつ同時にカレンダー加工におけるフローマークの問題を解消するという観点から、従来用いられてきたアクリル酸エステルの使用量を5%以下とし、特定範囲量のメタクリル酸メチルとアルキル基の炭素数が2～8のメタクリル酸エステルを主成分とする特定範囲の比粘度を有する共重合体のみが特異的にその効果を示すということを見出した点にある。

【0014】アルキル基の炭素数が2～8のメタクリル酸エステルの共重合は未ゲル化物の発生を防ぐ目的で行なう。従来の技術では加工助剤の未ゲル化物の発生を防止するための手段として、メタクリル酸メチルにアクリル酸エステルまたはメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの共重合を行なっているが、単に未ゲル化物の発生を防止するためという目的であればアクリル酸エステルもメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルもその共重合体中の含有量を適宜に調整することにより同等の効果がえられ、目的は達せられる。したがって、従来技術において、アクリル酸エステルとメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの果たす役割に本質的な差異はない。これに対して、本発明ではアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの特性を明確に差別化している。すなわち、従来の加工助剤の長所を保持し、同時にカレンダー加工時のフローマークの問題を解消するという本発明の効果をうるためにはアクリル酸エステルの使用量は5%以下とし、特定組成比のメタクリル酸メチルと炭素数が2～8のメタクリル酸エステルを主成分とした共重合体とする。

【0015】本発明に用いる加工助剤は、メタクリル酸メチル80～40%、好ましくは70～50%と、アルキル基の炭素数が2～8のメタクリル酸エステル20～60%、好ましくは30～50%と、必要により使用されるこれらと共重合可能な他の単量体5～0%とからなり、比粘度 η_{sp} (100cm³のベンゼンに0.4gの重合体を溶解し30℃で測定)が0.6～3.0、好ましくは0.8～2.0の共重合体である。

【0016】前記アルキル基の炭素数が2～8のメタクリル酸エステルの含有量が20%未満のばあい、これを塩

5

化ビニル系樹脂と混練した成形体中に未ゲル化物を多く残してしまう。一方、メタクリル酸エステルの含有量が60%をこえたばあい（たとえば特公平1-247409号公報参照）は、塩化ビニル系樹脂とともに混練したばあい、成形体の二次加工性と透明性が低下してしまう。メタクリル酸エステルの代わりにアクリル酸エステルを使用したばあいは未ゲル化物の発生を防止し、かつ十分な混練能力を有する従来技術の加工助剤となるが、これをもって本発明が解決しようとする課題であるフローマークの問題を解決することはできない。

【0017】また、前記加工助剤の比粘度 η_{sp} が0.6未満のばあいはフローマークは良好であるがエアマークが多く発生するとともに、加工助剤としての混練能力、さらには成形体の二次加工性が低下するという問題も生じてしまい、この欠点を改良すべく塩化ビニル系樹脂への添加量を増してもフローマークが悪化するのみであり、エアマークの改善はほとんど期待できない。一方、比粘度 η_{sp} が3.0をこえたとフローマークが多く発生してしまい、この欠点を解決すべく塩化ビニル系樹脂への添加量を減じるとエアマークが悪化し、結局フローマークとエアマークの両方を満足できるレベルまで改善することはできない（後述の表1および表2参照）。

【0018】前記アルキル基の炭素数が2～8のメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどがあげられる。これらは単独でまたは二種以上を併せ用いられる。とくに好ましいのはメタクリル酸 n -ブチルである。

【0019】前記他種の単量体としては本発明の加工助剤の特徴であるフローマーク改良効果を損なわないように加工助剤中の5%以下の量で使用される。そのような単量体としては、たとえばアクリル酸エステル（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチルなど）、不飽和二トリル（アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど）、ビニルエステル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど）などがあげられる。これらは単独でまたは二種以上を併せ用いられる。

【0020】本発明に用いる加工助剤は、たとえば前述の単量体を乳化剤、連鎖移動剤および重合開始剤などの存在下に乳化重合して行うことができる。

【0021】前記乳化剤としては公知のものを用いることができ、たとえば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩などのアニオン性界面活性剤、またポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルなどのノニオン性界面活性剤、さらにアルキルアミン塩などのカチオン性界面活性剤を使用することができる。

6

【0022】前記重合開始剤としては、水溶性や油性の重合開始剤、レドックス系の重合開始剤を使用することができ、たとえば通常の過硫酸塩などの無機開始剤、もしくは有機過酸化物、アゾ化合物などを単独で用いるか、または前記化合物と亜硫酸塩、亜硫酸水素、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどを組合せ、レドックス系重合開始剤として用いることもできる。開始剤として好ましい過硫酸塩は過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどであり、好ましい有機過酸化物は1-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどである。重合度は重合温度、連鎖移動剤などを通常の方法で組合わせることにより任意に調節される。

【0023】本発明に用いる塩化ビニル系樹脂にはとくに限定はなく、従来から使用されている塩化ビニル系樹脂であれば使用しうる。このような塩化ビニル系樹脂の具体例としては、たとえばポリ塩化ビニル、好ましくは80%以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体（たとえば酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルなど）との共重合体、後塩素化ポリ塩化ビニルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上併用してしてもよい。

【0024】本発明の組成物における塩化ビニル系樹脂に対する加工助剤の使用割合は、塩化ビニル系樹脂100部に対し、0.2～5部、好ましくは0.5～3部である。該添加量が0.2部未満のばあいにはエアマーク、成形体の二次加工性に問題が生じ、5部をこえたばあいにはエアマークの改良は認められるがフローマークの問題が生じる。

【0025】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、安定剤、消剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤などを加えてもよい。

【0026】前記のごとき本発明の組成物は、成形加工性および二次加工性に優れ、かつ塩化ビニル系樹脂が本来有する物理的性質、化学的性質を保持しており、塩化ビニル系樹脂が利用されるすべての分野に好適に使用される。とくにエアマーク、二次加工性などを犠牲にすることなくフローマークの発生を大幅に低下させてカレンダー加工による成形品を製造することができる。

【0027】以下に本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

【0028】実施例1

攪拌機つき反応器にあらかじめ水に溶解したドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2部および過硫酸カリウム0.1部を入れ、さらに水を加えて水の全量を200部とした。反応器内をテフロン置換して空間部および水中の酸素を除去したのち、攪拌しつつ内容物を70℃に昇温した。これにメタクリル酸メチル60部、メタクリル酸 n -ブチル40部よりなる単量体混合物を5時間かけて追加した。単量体

混合物の追加終了後もそのまま内容物を70℃に保ったまま攪拌を1時間30分続けて重合を完結させたのち冷却し、重合体ラテックスをえた。このラテックスを食塩で塩析凝固し、濾過、水洗、乾燥して粉末の重合体試料をえた。この重合体試料の比粘度 η_{sp} は、 $0.4g/100\text{ cm}^3$ ベンゼン溶液の30℃における測定で1.2であった。

【0029】えられた重合体試料(加工助剤)3.0部をポリ塩化ビニル(平均重合度660)100部、オクチル錫メルカプタイド系安定剤1.5部、大豆油のエポキシ化物1.5部、ステアリン酸ブチル1部および脂肪酸のポリグリコールエステル0.5部に配合して以下の試験に供した。結果を表1に示す。

【0030】(i)フローマーク：8インチロールを用いて200℃、回転数20rpm、3分間混練して、厚さ0.5mmのシートを作製し、シート上のフローマーク量を肉眼で判定した。

【0031】(ii)エアマーク：フローマークと同様の加工条件で厚さ2mmのシートを作製し、シート上のエアマークの大きさと個数を肉眼で判定した。

【0032】なお、フローマークとエアマークはいずれも良好な順番に〇〇、〇、△、×で評価した。ここで〇はフローマークまたはエアマークがほとんどないもの、〇はフローマークまたはエアマークが非常に少ないもの、△はフローマークまたはエアマークが目立ち、実用的に問題になると思われるもの、×はフローマークまたはエアマークが非常に多く目立つものである。

【0033】(iii)未ゲル化物：フローマークと同様の加工条件で厚さ0.3mmのシートを作製し、シート上の未ゲル化物(フィッシュアイ)の個数を肉眼で判定し、良好な順番に、〇〇、〇、△、×で評価した。ここで、〇は未ゲル化物のないもの、〇は未ゲル化物のほとんどないもの、△は未ゲル化物が散在し、実用的に問題になると思われるもの、×は未ゲル化物が多く目立つものである。

【0034】(iv)透明性：170℃ロールにて5分間混練後、180℃にて15分間プレスを行なって作製した5mm厚さの板を使用し、日本電色工業(株)製Σ80 COLOR MEASURING SYSTEMにより全光線透過率(%)および散乱光(%)を測定した。

【0035】(v)100℃における引っ張り破断伸度：二次加工性の尺度として、高温での引っ張り破断伸度を評価した。試験片は100℃ロールにて5分間混練後、180℃にて15分間プレスを行なって作製したJIS2号ダンベルを使用し、100℃において引っ張り速度200mm/分の破断伸度を測定した。

【0036】実施例2

実施例1において単量体混合物組成をメタクリル酸メチル45部、メタクリル酸エチル55部として同じ条件により比粘度 η_{sp} が1.0の重合体試料をえ、同様の加工評価を行なった。結果を表1に示す。

【0037】実施例3

実施例1において単量体混合物組成をメタクリル酸メチル60部、メタクリル酸2-エチルヘキシル40部として同じ条件により比粘度 η_{sp} が1.0の重合体試料をえ、同様の加工評価を行なった。結果を表1に示す。

【0038】実施例4

実施例1において単量体混合物組成をメタクリル酸メチル60部、メタクリル酸n-ブチル38部、アクリル酸n-ブチル2部として同じ条件により比粘度 η_{sp} が1.0の重合体試料をえ、同様の加工評価を行なった。結果を表1に示す。

【0039】実施例5

実施例1において単量体の添加を、まずメタクリル酸メチル50部を2.5時間かけて追加して重合体ラテックスを作製し、その存在下にメタクリル酸メチル25部およびメタクリル酸n-ブチル25部よりなる単量体混合物を2.5時間かけて追加する方法にかえて2段共重合体ラテックスをえた。このラテックスを実施例1と同様の操作により処理し、 η_{sp} が1.1の粉末の2段共重合体試料をえ、同様の加工評価を行なった。結果を表1に示す。

【0040】比較例1

実施例1において単量体混合物組成をメタクリル酸メチル85部、メタクリル酸n-ブチル15部として同じ条件により比粘度 η_{sp} が1.1の重合体試料をえ、同様の加工評価を行なった。結果を表1に示す。

【0041】比較例2

実施例1において単量体混合物組成をメタクリル酸メチル30部、メタクリル酸n-ブチル70部として同じ条件により比粘度 η_{sp} が1.2の重合体試料をえ、同様の加工評価を行なった。結果を表1に示す。

【0042】比較例3

実施例1において単量体混合物組成をメタクリル酸メチル60部、メタクリル酸n-ブチル30部、アクリル酸n-ブチル10部として同じ条件により比粘度 η_{sp} が1.0の重合体試料をえ、同様の加工評価を行なった。結果を表1に示す。

【0043】比較例4

実施例1において単量体混合物組成をメタクリル酸メチル75部、アクリル酸n-ブチル25部として同じ条件により比粘度 η_{sp} が1.0の重合体試料をえ、同様の加工評価を行なった。結果を表1に示す。

【0044】比較例5

実施例1において単量体混合物組成をメタクリル酸メチル75部、メタクリル酸n-ラウリル25部として同じ条件により比粘度 η_{sp} が1.0の重合体試料をえ、同様の加工評価を行なった。結果を表1に示す。

【0045】比較例6

実施例1において単量体の添加を、まずメタクリル酸メチル80部を4時間かけて追加して重合体ラテックスを作製し、その存在下にメタクリル酸メチル10部およびアク

リル酸n-ブチル10部よりなる単量体混合物を1時間かけて追加する方法にかえて2段共重合体ラテックスをえた。このラテックスを実施例1と同様の操作により処理し、 η_{sp} が1.0の粉末の2段共重合体試料をえ、同様の*

*加工評価を行なった。結果を表1に示す。

[0046]

[表1]

表 1

実施例 番号	加工助剤			末ゲル 化物	フロー マーク	エア マーク	透過 率 (%)	散乱 光 (%)	破断 伸度 (%)
	単量体組成	η_{sp}	部数						
1	MMA60BMA40	1.2	3.0	○	○	○○	77.9	13.1	520
2	MMA45EMA55	1.0	3.0	○	○	○○	77.6	13.0	515
3	MMA60EHMA40	1.0	3.0	○○	○	○	76.9	14.0	517
4	MMA60BMA38BA2	1.0	3.0	○○~○	○	○	77.5	13.5	515
5	MMA50 ←MMA25BMA25	1.1	3.0	○	○	○○	78.0	13.0	525
比較例1	MMA85BMA15	1.1	3.0	×	○○	△	73.6	15.1	445
比較例2	MMA30BMA70	1.2	3.0	○○	○○	○~△	68.3	20.1	410
比較例3	MMA60BMA30BA10	1.0	3.0	○○	△~×	△	77.5	13.2	513
比較例4	MMA75BA25	1.0	3.0	○	×	×	76.7	13.1	505
比較例5	MMA75LMA25	1.0	3.0	○○	△~×	×	68.0	19.0	400
比較例6	MMA80 ←MMA10BA10	1.0	3.0	○	△	△	77.6	12.5	540

[注] BMA:メタクリル酸n-ブチル

EMA:メタクリル酸エチル

EHMA:メタクリル酸2-エチルヘキシル

LMA:メタクリル酸ラウリル

MMA:メタクリル酸メチル

BA:アクリル酸n-ブチル

【0047】表1に示されるように、本発明の実施例は末ゲル化物、フローマーク、エアマークの評価のいずれも良好である。また、透明性と破断伸度についても従来の加工助剤と同等のレベルである。これに対して、比較例1はBMA共重合量が少ないため末ゲル化物が多い。比較例2は逆にBMA共重合量が多すぎるため透明性が低下している。比較例3はアクリル酸エステルの量が10部と多いためフローマーク、エアマークの評価がわるい。比較例4および6はメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルからなる従来の加工助剤の一種であるが、比較例3と同様にフローマーク、エアマークの評価がわるい。比較例5は使用したメタクリル酸エステルのアルキル鎖が長すぎるためフローマーク、エアマーク評価がわるい。

【0048】つぎに重合体試料(加工助剤)の分子量または添加量を変えてフローマーク、エアマークなどについて評価した。

【0049】実施例6

実施例1でえた重合体試料を塩化ビニル系樹脂100部あたり1.0部加えたほかは同様の操作を行ない、加工評価した。結果を表2に示す。

【0050】実施例7

実施例1において重合開始剤量を0.04部にして同様に重合し、比粘度 η_{sp} が2.0の重合体試料をえ、同様の加工評価を行なった。結果を表2に示す。

【0051】比較例7

実施例1でえた重合体試料を塩化ビニル系樹脂100部あたり0.1部加えたほかは同様の操作を行ない、加工評価した。結果を表2に示す。

【0052】比較例8

実施例1でえた重合体試料を塩化ビニル系樹脂100部あたり8.0部加えたほかは同様の操作を行ない、加工評価した。結果を表2に示す。

【0053】比較例9

実施例1において重合開始剤量を0.01部にして同様に重合し、比粘度 η_{sp} が4.0の重合体試料をえ、同様の加工評価を行なった。結果を表2に示す。

【0054】比較例10

比較例9でえた重合体試料を塩化ビニル系樹脂100部あたり1.0部加えたほかは同様の操作を行ない、加工評価した。結果を表2に示す。

【0055】比較例11

実施例1において単量体混合物にターシャリドデシルメルカプタン0.2部を添加したほかは同様に重合し、比粘度 η_{sp} が0.3の重合体試料をえ、同様の評価を行なった。結果を表2に示す。

【0056】比較例12

比較例11でえた重合体試料を塩化ビニル系樹脂100部あたり5.0部加えたほかは同様の操作を行ない、加工評価した。結果を表2に示す。

【0057】比較例13

実施例1において単量体の添加を、まずメタクリル酸エ

チル80部、メタクリル酸メチル10部およびターシャリドデシルメルカプタン0.2部を4.5時間かけて追加して重合体ラテックスを作製し、その存在下にメタクリル酸メチル10部を0.5時間かけて追加する方法にかえて2段共重合体ラテックスをえた。このラテックスを実施例1と*

*同様の操作により処理し、 η_{sp} が0.3の粉末の2段共重合体試料をえ、同様の加工評価を行なった。結果を表2に示す。

【0058】

【表2】

表 2

実施例 番号	加工助剤			未ゲル 化物	フロー マーク	エア マーク	透過 率 (%)	散乱 光 (%)	破断 伸度 (%)
	単量体組成	η_{sp}	部数						
6	MMA60BMA40	1.2	1.0	○	○○	○	76.7	13.4	470
7	MMA60BMA40	2.0	3.0	○	○	○○	77.0	13.4	506
比較例7	MMA60BMA40	1.2	0.1	○○	○○	×	77.5	12.7	433
比較例8	MMA60BMA40	1.2	8.0	○	×	○○	76.0	14.4	560
比較例9	MMA60BMA40	4.0	3.0	○	×	○○	73.6	14.9	530
比較例10	MMA60BMA40	4.0	1.0	○	○	△~×	74.0	14.6	490
比較例11	MMA60BMA40	0.3	3.0	○	○○	×	77.2	13.0	400
比較例12	MMA60BMA40	0.3	5.0	○	○	×	76.8	13.1	431
比較例13	EMA80MMA10 ←MMA10	0.3	3.0	○○	○○	×	72.3	15.6	390

【注】BMA：メタクリル酸1-ブチル

MMA：メタクリル酸メチル

EMA：メタクリル酸エチル

【0059】表2に示されるように、実施例6は重合体試料が塩化ビニル系樹脂100部に対する配合部数を1.0部としても良好な物性であることがわかる。また、実施例7は重合体試料の η_{sp} を2.0としても良好な物性であることを示している。これに対して、比較例7では重合体試料の塩化ビニル系樹脂に対する配合部数が0.1部と少ないためにエアマークの評価がわるくなっており、逆に比較例8では8.0部と多すぎるためにフローマークの評価がわるくなっている。比較例9は重合体試料の η_{sp} が4.0にまで高くなるとフローマークの評価がわるくなることを示しており、比較例10ではこのように η_{sp} が高すぎる加工助剤の塩化ビニル系樹脂に対する配合部数を減らしてフローマークを改善しようとしたばあいはエア

マークの評価が悪化してしまうため結局フローマーク、エアマークの同時改良にはならないことを示している。比較例11および13は η_{sp} が低すぎるため、エアマーク、破断伸度の評価がわるく、比較例12ではこのような加工助剤の塩化ビニル系樹脂に対する配合部数を増やしても物性は改善されないことを示している。

【0060】

【発明の効果】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂が本来有する優れた物理的特性および化学的特性を保持しており、成形加工時のゲル化性が良好であり、さらに二次加工性が良好であり、カレンダー加工時のエアマークとフローマークの発生を同時に抑えることができる。